

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-180908

(43)Date of publication of application : 13.07.1990

(51)Int.Cl. C08F 14/06
C08F 2/18
C08F 2/44

(21)Application number : 64-000784 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 05.01.1989 (72)Inventor : NOKUKI GENJI
HOSHIDA SHIGEHIRO
KUWABARA KOZO

(54) PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain PVC having a high bulk density and uniform quality without causing deposition of scale on a polymerization vessel by polymerizing a vinyl chloride monomer in an aqueous medium in a polymerization vessel equipped with a reflux condenser in such a way that an antifoam is added to the reaction system at a specified point of time.

CONSTITUTION: A vinyl chloride monomer or a mixture of a vinyl monomer based on vinyl chloride is polymerized in an aqueous medium in a polymerization kettle equipped with a reflux condenser in such a way that after the vinyl chloride is fed, an antifoam is added to the reaction system when the quantity of heat removed by the reflux condenser is 10% or below of the quantity of heat of polymerization. Examples of the antifoam include a silicone oil, a 10-30C aliphatic or aromatic alcohol and an alkali compound. Although the above antifoam is added when the above quantity is 10% or below of the quantity of heat of polymerization, it is particularly desirably added when the above quantity is 0%, namely before the heat removal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-180908

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月13日

C 08 F 14/08
2/18
2/44

MBF
MCR

7107-4 J
8215-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭64-784

⑰ 出 願 昭64(1989)1月5日

| | | | | |
|---------|------------|-----|-------------------|-------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 野 茎 | 源 治 | 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 | 信越化学工業株式 |
| | | | 会社高分子機能性材料研究所内 | |
| ⑱ 発 明 者 | 星 田 | 繁 宏 | 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 | 信越化学工業株式 |
| | | | 会社高分子機能性材料研究所内 | |
| ⑱ 発 明 者 | 桑 原 | 宏 造 | 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 | 信越化学工業株式 |
| | | | 会社高分子機能性材料研究所内 | |
| ⑲ 出 願 人 | 信越化学工業株式会社 | | | 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 山本 亮一 | | | 外1名 |

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 還流コンデンサー付き重合缶内で、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で重合するに際し、塩化ビニルの仕込み後、還流コンデンサーによる除熱量が重合反応熱の10%以下の時点で、消泡剤を添加して行うことを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種成形材料として有用な、高品質の塩化ビニル系重合体の製造方法、とくには重合過程における泡の発生を防止して得られる重合体の粒子形状を改善した塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、塩化ビニル系重合体の製造では、効率を高めるため重合缶の大型化と重合時間の短縮が進められている。その方法の一つとして反応熱の除去を迅速に進めるために、重合缶に還流コンデンサーを併設し、これに反応液を循環しつつ、重合を進めることがある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、この方法では還流コンデンサーによる除熱の際に重合系に発泡現象が起こって重合生成粒子が高比重の低い泡状のものとなり、この中には、JIS Z-8801に準じて48メッシュ(297 μ m)の篩を用いて粒度を測定した場合に篩上に残るほどの、大きな粒径のものが混入したり、この泡状粒子のために重合缶の上部内面に重合体スケールが付着するなどの問題があった。

そのため、消泡羽根等を用いて機械的に破泡する方法も提案されているが、この方法では破泡した残りが消泡羽根や重合缶の内面に付着して重合体スケールとなることがあり、対策として必ずしも有効とはいえないものであった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者らはこの問題を解決すべく鋭意研究の結果、還流コンデンサー付き重合釜内で、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で重合するに際し、塩化ビニルの仕込み後、還流コンデンサーによる除熱量が重合反応熱の10%以下の時点で、消泡剤を重合系に添加すると、発泡現象が抑えられて泡状の重合体粒子が生成したり、重合釜に重合体スケールの付着することもなくなり、得られたポリ塩化ビニル粒子が高品質のものとなることを見出し、本発明に到達した。

これを説明すると、本発明で用いられる消泡剤は、例えばポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等のシリコンオイル類、炭素原子数が10~30の脂肪族または芳香族のアルコール類、水酸化ナトリウム、アンモニア水等のアルカリ化合物類、低けん化度ポリビニルアルコール等の表面活性剤類のように、一般によく知られているものでよく、これらを単独ま

果が無く、他方 0.3重量部を超えるとそれ以上の消泡効果の向上が期待されないもので経済的でなく、また重合系に影響を与える恐れがあって好ましくない。

本発明の方法は塩化ビニル系単量体を水性媒体中で重合する場合、例えば懸濁重合法、乳化重合法等に適用されるが、とくに懸濁重合法によるときに大きな効果がもたらされる。

この重合は、塩化ビニル単量体単独に限られず、塩化ビニルを主体とするこれと共重合可能なビニル系単量体(コモノマー)との混合物(塩化ビニルが50重量%以上)であってもよく、このコモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどのオレフィン；ラウリルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合可能な

または2種以上の組合せで使用することができる。これらの内では重合への影響の小さいシリコンオイル系のもの、その中でもエマルジョン化したり、シリカ等を分散性向上のために加えたシリコンオイル系のものが好ましい。さらにシリコンオイル類とアルカリ化合物類とを組合せたものが最も好ましい。

この重合系への添加は、前述したように、塩化ビニルの仕込み後、還流コンデンサーによる除熱量が重合反応熱の10%以下の時点で行われるが、とくには0%、すなわち除熱が全く行われる前に行うのが好ましい。これは除熱量が10%を超えるような時点になると発泡現象が強く、その後消泡剤を添加してもあまり効果が期待されないためである。なお、これらの消泡剤の添加の方法は一度にまとめて添加しても、何回かに分けて添加してもよい。

この量は、塩化ビニル単量体100重量部当たり 0.0001~0.3重量部の割合で行うことにより消泡効果が得られ、これが0.0001重量部未満ではその効

果が得られ、これが0.0001重量部未満ではその効

果が得られ、これが0.0001重量部未満ではその効
単量体などが挙げられる。
重合開始剤は従来塩化ビニル系の重合に使用されている油溶性触媒あるいは水溶性触媒でよく、油溶性触媒としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの過酸化物；アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物が例示され、また水溶性触媒としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、キヌメンハイドロパーオキシド等が

例示され、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

単量体の水媒体への分散助剤は従来一般に知られているものでよく、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；アクリル酸重合体；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、トリオレート、ソルビタンモノステアレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリル硫酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤；炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどがあり、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。

この重合に際しての他の条件、重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のコ

モノマー、懸濁剤などの仕込み方法は従来と同様にして行えばよく、これらの仕込み割合、重合温度などの重合条件もまた同様でよい。

さらに必要に応じて、塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、架橋剤、安定剤、充てん剤、酸化防止剤、緩衝剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

以上のように本発明は塩化ビニル系重合体の製造時に生成する泡の消泡方法を確立したもので、その工業的価値は非常に大きいものである。

(実施例)

以下、本発明の具体的態様を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1.

内容積2000ℓの攪拌器およびジャケット付きのステンレス製重合器に、脱イオン水を800kg、部分けん化ポリビニルアルコールを420g、2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを260g、

- 1 に併記した。

なお、表中の消泡剤の種類は下記の通りである。

A：アンモニア25%水溶液

B：水酸化ナトリウム10%水溶液

C：ジメチルポリシロキサン50%水性エマルジョンに0.1重量%のシリカを添加したもの

D：AとCとを0.005%ずつ混合したもの

E：C₁₆の脂肪族多価アルコール

表 - 1

| 実験No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (条 件) | | | | | | |
| 消泡剤の種類 | A | B | C | D | E | 添加 |
| の添加量(%) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | せず |
| (結 果) | | | | | | |
| スケール観察 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 嵩比重(g/cc) | 0.483 | 0.486 | 0.490 | 0.491 | 0.478 | 0.470 |
| 泡状重合体量* | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.3 | 1.0 |

(*：48メッシュ以上%)

実施例 2.

前例において、消泡剤として上記Dを用い、表

それぞれ仕込み、器内を脱気後、塩化ビニル単量体600kgを仕込み、攪拌しながらジャケットに熱水を通して57℃まで昇温し、重合を開始した。

昇温開始30分後に、表-1に示した種類と量の消泡剤を添加し、さらに30分後より2時間遠流コンデンサーによる除熱を行いながら重合を続けた。

重合器の内圧が6.0kg/cmGに低下したところで未反応単量体を回収し、重合体スラリーを器外に取り出し、脱水乾燥して塩化ビニル系重合体を得た。

スラリーを器外に取り出した後の重合器内におけるスケールの付着状態を観察し、次の判断基準で評価した。

スケールの付着なし …… ○

” ” 少々あり …… △

” ” 多量にあり …… ×

また、得られた塩化ビニル系重合体の嵩比重をJIS -6721にしたがって測定すると共に泡状重合物の量をJIS Z-8801に準じた48メッシュの篩を用いて、その篩上残量を測定し、これらの結果を表

— 2 に示すように添加量を変えて加えたほかは、
同様にして重合を行い、得られた重合体について
同様の測定を行い、その結果を表— 2 に併記した。

表 — 2

| 実験No. | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------------|---------|--------|-------|-------|-------|
| (条 件) | | | | | |
| 消泡剤Dの 添加量(%) | 0.00005 | 0.0005 | 0.001 | 0.1 | 0.3 |
| (結 果) | | | | | |
| スケール観察 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 密比重(g/cc) | 0.481 | 0.486 | 0.490 | 0.491 | 0.491 |
| 泡状重合体量* | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

(*: 48メッシュ以上%)

(発明の効果)

本発明によれば、重合器内のスケールの付着が
なく、高い密比重の均一な品質のポリ塩化ビニル
製品を高い生産性で得ることが可能となり、工業
的效果が極めて大である。